Molina (E)

FACULTAD DE MEDICINA DE MEXICO.

TOXICOLOGIA

LIGEROS APUNTES

SOBRE EL AISLAMIENTO E IDENTIFICACION DE LOS ALCALOIDES ORGANICOS

BAJO EL PUNTO DE VISTA MEDICO-LEGAL

TESIS

Presentada al Jurado Calificador en el exámen general de Medicina, Cirujía y Obstetricia

POR EVERARDO MOLINA

ALUMNO DE LA ESCUELA NACIONAL DE MEDICINA.



MEXICO:
IMPRENTA POLIGLOTA
Esquina del callejon y calle de Santa Clara.

1883

Sr Dr José Mª Bandera

FACULTAD DE MEDICINA DE MEXICO.

TOXICOLOGIA

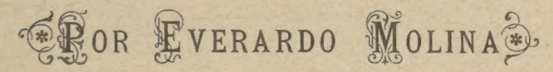
LIGEROS APUNTES

SOBRE EL AISLAMIENTO E IDENTIFICACION DE LOS ALCALOIDES ORGANICOS

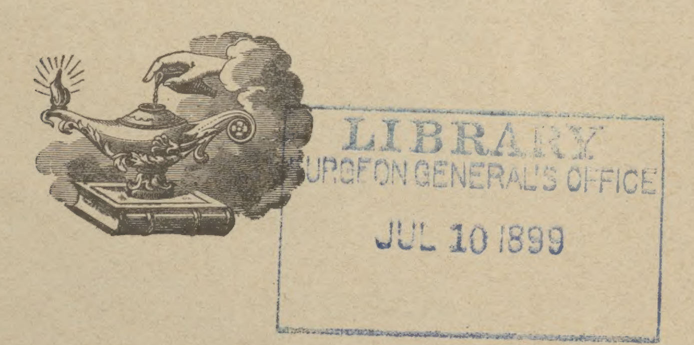
BAJO EL PUNTO DE VISTA MEDICO-LEGAL

TESIS

Presentada al Jurado Calificador en el exámen general de Medicina, Cirujía y Obstetricia


POR EVERARDO MOLINA

ALUMNO DE LA ESCUELA NACIONAL DE MEDICINA.



MEXICO:
IMPRENTA POLIGLOTA
Esquina del callejon y calle de Santa Clara.

1883

Al Eminente Maestro Sr. Dr.
José Mª Bandera; el último de sus
alumnos, en testimonio del cariño sin-
cero que le profesa.

Everardo Molina.

Enero 15 de 1885.

A MIS QUERIDOS PADRES

JUSTO TRIBUTO

DE AMOR FILIAL.

A los Sres. Tomás y Gumesindo Enriquez

Testimonio de eterno reconocimiento.

A los Sres. Dres. Francisco de P. Larrea y Manuel Sainz

Gratitud y cariño.

Al Sr. Silviano Enriquez

y á mis compañeros y amigos

Del Instituto Literario del Estado de México.

Testimonio de fraternal cariño.

Al Sr. Agustin Andrade

Profesor de Medicina Legal.

Homenaje de admiracion á su saber

A los Señores Profesores

de la Escuela de Medicina

Al Dr. [illegible] Andrade

Profesor de Medicina Legal

Homenaje de admiración y [illegible]

A los Señores Profesores

de la Escuela de Medicina

EL asunto de este trabajo es sin duda digno de una pluma ilustrada y de una inteligencia superior: por ser uno de los que más han llamado mi atencion en mis estudios médicos, le he elegido, sin creer nunca que podria abordarlo con el caudal de conocimientos que un asunto tan delicado requiere.

Tratándose de este Congreso, [illegible] de dentro de una [illegible] [illegible] de una inteligencia [illegible] ser uno de los que más [illegible] [illegible] [illegible] en mis [illegible] medios, de mi elegido, sin poseer apenas una pericia abonada con el caudal de conocimientos que un asunto tan delicado requiere.

I.

DE dia en dia el número de casos de intoxicacion por los alcaloides orgánicos tiende á aumentar. La rapidez con que producen la muerte y la mayor facilidad que en la actualidad existe para procurárselos, hace que sean preferidos por el suicida ó el criminal. La equivocacion ó la falta de cuidado en el uso de algunas preparaciones que los contienen, ha sido causa igualmente de varios envenenamientos.

Entre los alcaloides los hay que aunque extremadamente tóxicos, son poco conocidos, difíciles de preparar y más difíciles aún de administrar; como su aislamiento y su identificacion presenta obstáculos que en la actualidad muy difícilmente el análisis químico supera, creo inútil ocuparme de ellos, pues tengo la conviccion de que mis conocimientos serian insuficientes para abordar semejante estudio. Por tanto van á ocuparme los alcaloides más usados, los mejor conocidos, los que pueden estar al alcance del vulgo y que

por consecuencia ofrecen un interés más directo al Médico-legista.

*
* *

El método general de aislamiento es sin duda lo que debe preocupar más al Médico-legista; del procedimiento que elija, depende en gran parte el buen éxito, depende la mayor ó menor facilidad en las manipulaciones químicas. Al elegirlo hay que tener en cuenta, no solamente la cantidad de materias sospechosas de que pueda disponerse, sino aun de los reactivos de que pueda uno servirse para el análisis que se emprende.

Hay métodos que son aplicables á un gran número de alcaloides, pero que no lo son á alguno de los más usados ó de los que con más frecuencia se encuentran. Así, el método de Stas, aplicable á la mayor parte de las bases orgánicas, no lo es á la morfina.

Por tanto, hay que aceptar para el análisis, alguno que llene estos vacíos, que satisfaga las exigencias químicas, que sea aplicable á los alcaloides más usados y que sea de una manipulacion fácil y sencilla, que á la rapidez reuna la seguridad en el resultado.

II.

AISLAMIENTO.

LUEGO que se haya determinado ó por lo ménos supuesto la presencia de un alcaloide, el Médico-legista deberá preocuparse de su aislamiento. Este punto, el más interesante y á la vez el más difícil, requiere un cuidado especial por la série de manipulaciones que es preciso practicar para obtener el éxito.

Muchos y muy variados son los procedimientos que se han puesto en práctica para aislar el alcaloide que encierran las materias sospechosas, y aunque numerosos, pocos son los que satisfacen las exigencias de la práctica; el gran número de ellos indica las muchas dificultades que presenta y que se ha procurado allanar.

En la mayor parte de los procedimientos empleados se procura combinar los alcaloides con ácidos que formen con ellos compuestos solubles que puedan separarlos de la ganga organizada y en seguida aislarlos de sus combinaciones salinas. Los métodos de Stas, Otto, Uslar y Erdmann, de

Rodgers y Girdwood, de Prollius, etc., etc. reposan sobre ese principio. Alguno, como el de Graham y W. Hofmann sobre este hecho: que ciertas materias tienen la propiedad de absorver algunos alcaloides, aislándolos así de los disolventes que los contienen.

El método de Stas es el siguiente: á los fragmentos de órgano se mezcla alcohol muy concentrado, procurando dividir perfectamente la materia organizada para hacer la mezcla más íntima; se agrega en seguida ácido oxálico ó tártrico y se calienta en un matraz bien limpio, á la temperatura de 70° por espacio de algunos minutos, y se filtra despues de haber dejado enfriar completamente el licor, teniendo cuidado de lavar con alcohol absoluto las materias que el filtro retenga; se evapora en seguida el licor hasta estar seguro de que todo el alcohol ha desaparecido, valiéndose de una corriente de aire caliente á 40°, de la máquina neumática ó dejándolo evaporar espontáneamente.

Sucede con frecuencia, que el licor tenga en suspension cuerpos que lo enturbien, en cuyo caso se filtra, agregando agua destilada y el licor acuoso se evapora hasta la sequedad; en seguida se agrega alcohol concentrado, se vuelve á evaporar y á tratar por el agua destilada; se agrega á la solucion una pequeña cantidad de bicarbonato de sosa y se trata por el éter, se deja reposar por algun tiempo y se tiene en la solucion etérea el alcaloide aislado, aunque no perfectamente puro. Si una pequeña cantidad del líquido abandona un residuo por evaporacion, será una prueba de que el alcaloide se encuentra disuelto en el éter.

El alcaloide puede ser volátil ó fijo: para tener la certidumbre de lo que es, se evapora una pequeña cantidad en una lámina de vidrio y se observa el residuo si es líquido ó sólido. Si se notan sobre la lámina estrías aceitosas, se agrega al licor una solucion acuosa de potasa cáustica, se decanta el éter despues de haber agitado convenientemen-

te, se agrega más éter y se lava de esta manera repitiendo la operacion dos ó tres veces. Se agrega entónces una solucion de ácido sulfúrico al 5 ° á los licores etéreos ya reunidos y se agrega agua destilada, que disolverá el alcaloide al estado de sulfato ácido. Se decanta el éter, se agrega á la solucion potasa cáustica; se trata de nuevo por el éter; se hace evaporar, se agrega más éter y en el licor se tendrá el alcaloide puro, que se identificará por medio de los reactivos.

Si el alcaloide es fijo, se repiten las manipulaciones descritas, teniendo cuidado solamente de agregar á la solucion de sulfato, carbonato de potasa neutro y alcohol absoluto, para separar el sulfato de potasa formado y el carbonato en exceso; se decanta el alcohol y se deja evaporar hasta obtener cristales del alcaloide, que igualmente se identifican con los reactivos.

Otto, observando que el método de Stas es insuficiente las más veces para aislar la morfina, pues al agregar el éter despues de haber tratado por el carbonato de sosa, el alcaloide no se disuelve ya en el vehículo, aconseja tratar la solucion acuosa, por la sal amoniaco y la sosa para lograr se disuelva la morfina que podria haberse depositado. Esta solucion abandona por evaporacion cristales que se recogerán con cuidado. La digitalina, la picrotoxina, la colchicina y alguna vez la atropina, segun el mismo autor, podrán obtenerse ántes de tratar por el carbonato de sosa, teniendo cuidado de agitar con éter el licor. Estas sustancias unidas á materias colorantes, agitadas hasta que el líquido no deje residuo y tratadas por la potasa ó la sosa, y vueltas á disolver, abandonarán al disolvente los compuestos alcaloídicos en un estado de pureza casi absoluto, evitando así muchas manipulaciones.

Es conveniente en el mayor número de casos, operar co-

mo si el alcaloide fuese volátil, sin hacer la distincion que aconseja Stas en su procedimiento.

El procedimiento de Uslar y J. Erdmann, en principio es semejante al de Stas, es como sigue:

Las materias divididas como en el procedimiento anterior, se hacen digerir con agua acidulada con ácido clorhídrico, por espacio de dos horas, y á la temperatura de 70° á 80°; en seguida se filtra sobre un filtro de franela, se lava con agua caliente el residuo y las aguas del lavado se reunen á las primeras. Se mezcla el licor con arena cuarzosa ó mejor con cílice, y se evapora, despues de haber saturado suficientemente con amoniaco.

Se pulveriza el residuo, agotándole por el alcohol amílico hirviente para disolver los alcaloides, las materias colorantes, grasas, etc., y se filtra la solucion en un filtro mojado de antemano con alcohol amílico.

Se trata despues el licor filtrado, por agua acidulada muy caliente y se agita. De esta manera se separan las materias extrañas que sobrenadan, y el alcaloide queda en solucion, al estado de clorhidrato. En seguida se concentra la solucion, que es tratada por el alcohol amílico caliente, se decanta y se evapora al baño de maría.

El residuo contiene el alcaloide, en estado de pureza; si se duda aún, conviene tratar una pequeña porcion por el ácido sulfúrico muy concentrado: si toma el licor un tinte moreno, será una prueba de que es necesario someterle á una nueva purificacion, lo que se consigue disolviendo en el ácido clorhídrico y agitando la solucion con alcohol amílico; una vez terminada esta operacion, se aisla el alcaloide por el amoniaco y el alcohol, como en el procedimiento anterior.

Existe un método igualmente aplicable á la mayor parte de los alcaloides: este procedimiento, pertenece á Sonnenschein y está fundado en la propiedad que tiene el

ácido fosfomolíbdico, de precipitar los alcaloides orgánicos.

Recomienda el autor citado, como en todos los procedimientos, dividir las materias sospechosas, reducirlas á una masa homogénea, y tratarlas por el ácido clorhídrico, el producto es llevado á una consistencia siruposa por evaporacion á la temperatura de 30° á 40° centígrados, se filtra al través de un lienzo, y se trata por un exceso de ácido fosfomolíbdico; se filtra, el residuo que quede en el filtro, se lava con agua acidulada con ácido fosfomolíbdico y nítrico, y se trata por la barita cáustica; despues de haber colocado el licor en un matraz bien limpio y de paredes delgadas, se calienta con precaucion y por medio de un tubo abductor, se dirigen los productos de la destilacion en un aparato de bolas de Liebig, conteniendo una solucion clorhídrica.

Si el alcaloide por su volatilidad, pasa al aparato de bolas, permanece allí al estado de clorhidrato; si es fijo se neutraliza el residuo por el ácido carbónico y se agrega alcohol bien concentrado con el objeto de disolver el alcaloide, que está ya en un estado de pureza notable: si se observa que aún contiene impurezas, podria purificarse, volviéndolo á tratar por el ácido fosfomolíbdico y desalojándole de nuevo por medio de la barita cáustica.

Como se sabe, es este reactivo, tal vez el más sensible y el que puede precipitar mayor número de productos alcaloídicos; basta un centímetro cúbico de este ácido para precipitar de una manera bien sensible 0,$^{gr.}$000071 de estricnina.

Existen aún varios procedimientos, que se han empleado, sobre todo á la investigacion de la estricnina; pero que en algunos casos servirian para aislar otros alcaloides. Entre estos, encontramos el de Rodgers y Girdwood, el de Graham y Hofmann, el de Prollius, el de Macadam, el de R. P. Thomas, el de Fr. Janssens y los de Draper y Stöck-

hardt, que han sido aplicados á la investigacion de varios alcaloides.

El método de Rodgers y Girdwood, está basado en la solubilidad de la estricnina en el cloroformo. Para practicarlo se tratan las materias por el ácido clorhídrico muy diluido, se filtra, se evapora al baño de maría y el residuo es tratado por el alcohol; la solucion alcohólica es adicionada de agua destilada y filtrada con precaucion.

En seguida se aisla la estricnina por el amoniaco y se agita con cloroformo, se decanta y despues se evapora: el residuo de la evaporacion es el alcaloide impuro.

Este residuo se trata por el ácido sulfúrico, que carboniza las materias extrañas y no destruye el álcali; despues de algunas horas se agrega agua, se filtra y se aisla como precedentemente el alcaloide por medio del amoniaco y se disuelve de nuevo en el cloroformo.

Estas diversas operaciones pueden repetirse para llegar á obtener el alcaloide, en un estado de pureza absoluta.

El método de Grahan y Hofman, consiste en diluir las materias con agua acidulada, agregar en seguida amoniaco, filtrar, y en el producto filtrado poner carbon animal en polvo y en gran cantidad; se abandona la mezcla por algunas horas y en seguida se filtra, se lava con agua el carbon animal y despues se hace hervir con un exceso de alcohol, lo más concentrado posible, manteniendo la ebullicion por media hora. El licor se filtra, se evapora el residuo, se agrega potasa cáustica y se agita con éter, que al evaporarse abandonará la estricnina en cristales.

Prolius (Chemic Centralblat 1857, p. 231) indica igualmente un procedimiento que es aplicable tambien á la estricnina. Trata las materias por el alcohol y el ácido tártrico, como en el método de Stas; se evapora el líquido y se filtra al través de un filtro bien poroso. Se desaloja despues el alcaloide de su combinacion tártrica, por medio del amo-

niaco y se agita en seguida fuertemente con cloroformo, se decanta el licor, se agrega agua destilada para lavarle, separando las materias extrañas, se agrega de nuevo alcohol concentrado y se evapora al baño de maría: se trata en seguida por el ácido tártrico y se vuelve á disolver en el amoniaco, agregando alcohol, que al evaporarse abandona cristales de estricnina.

El Procedimiento Macadan (Jour. Pharm. t. XVI, p. 160,) consiste en tratar en frio las materias, por una solucion acuosa de ácido oxálico, se filtra al través de una muselina, se lava con un exceso de agua, se calienta despues hasta la ebullicion, para separar las materias albuminosas por coagulacion, se filtra en caliente y se agita con carbon, como en el método de Graham y Hofmann, continuando despues como en este último.

Fr. Janssens (Zeitschr. für analitic Chemie. t. IV p. 48,) recomienda el procedimiento siguiente: usar del ácido tártrico y el alcohol, como en el método de Stas y agregar bicarbonato de sosa en polvo, agitado hasta que el licor no sea ácido más que por el ácido carbónico libre que contenga: si se forma un precipitado se separa por filtracion, el alcaloide permanece disuelto á favor del ácido carbónico y se obtiene haciendo hervir ó evaporar el líquido filtrado. En seguida se agrega al licor una solucion diluida de ácido sulfúrico en exceso é inmediatamente despues se trata por el carbonato de potasa, en exceso igualmente, se aisla así el alcaloide y poniendo éter, agitando y despues evaporando se obtiene el alcaloide perfectamente puro.

Este procedimiento, de la misma manera que los cuatro anteriores, se aplica á la estricnina generalmente; tal vez sea poco aplicable á los demas alcaloides.

El método empleado por Thomas (Zeitschr. für analitic. Chemie. t. I, p. 517,) consiste en acidular el licor, por medio del ácido acético puro, de una densidad de 1,041, cuidando

de que se acidule debidamente; se hace en seguida digerir por algunas horas á un calor suave.

Se filtra el licor obtenido, al través de un lienzo fino y al licor filtrado se agrega potasa, y en seguida cloroformo; si hay estricnina se disuelve en el cloroformo, y queda así aislada de la parte acuosa, mientras que si existe morfina, queda en solucion en el licor alcalino del que puede precipitarse, haciendo uso de la sal amoniaco.

Como se vé, este procedimiento puede ser muy útil, en el caso de que se tenga la certidumbre de que el alcaloide empleado fué la estricnina ó la morfina.

En cuanto á los métodos de Draper (Book on Chemistry p. 459.) y de J. A. Stöckhardt (Schule der Chemie. p. 703.) se reducen, el primero á tratar las materias por el ácido clorhídrico en solucion acuosa, filtrar y precipitar en seguida el alcaloide por la magnesia, la cal ó el amoniaco, y en purificarlo por diversas disoluciones en el alcohol ó éter.

El segundo consiste en acidular con el ácido sulfúrico muy puro, filtrar y disolver la sal formada en el éter ó el cloroformo, aislar despues la base orgánica, tratando por la potasa ó la magnesia, y por último, destilar para obtener el alcaloide si es volátil ó hacerle cristalizar si es fijo.

Puede verse por lo que antecede, que todos los métodos de aislamiento, están basados sobre el mismo principio, siendo unos casi la repeticion de otros, y que solamente el de Stas, el de Sonnenschein y el de Thomas, prestan probabilidades de éxito en los casos de química legal, pues los restantes se refieren únicamente á casos particulares, que expondrian á grandes errores si se aplicaran como métodos generales de aislamiento.

Cuando pueda tenerse algun indicio, de que el alcaloide de que se trata es la estricnina y cuando se disponga de una cantidad considerable de materias sospechosas, está bien entónces que se emplee alguno de los procedimientos

que les son especialmente aplicables; en el caso contrario debe siempre seguirse el método que pueda aplicarse á mayor número de alcaloides y valerse del de Sonnenschein, el de Stas ó el de Thomas.

En cuanto á la utilidad de estos últimos, creo que el más aplicable, el que presenta más probabilidades de éxito y el que es de una manipulacion más sencilla, es el de Sonneschein, pues dá mejores resultados y sobre todo, es de una sensibilidad admirable. Creo por tanto, que en los casos en que se disponga, de pequeñas cantidades de materias sospechosas, debe seguirse el procedimiento de Sonnenschein, solamente cuando no puede disponerse del ácido fosfomolíbdico y cuando se tenga una cantidad regular de materias, debe emplearse el método de Stas, que de la misma manera que el anterior, es de una gran sensibilidad é igualmente aplicable, con la modificacion de Otto, á todos los alcaloides más conocidos.

En resúmen, el método de Stas y la mayor parte de los ya mencionados, reposan sobre los principios siguientes:

1º El alcohol, el agua, el alcohol amílico, etc., disuelven las sales ácidas de los alcaloides orgánicos.

2º Estas mismas sales ácidas son insolubles en el éter.

3º Si se agregan carbonatos puros ó bicarbonatos alcalinos á disoluciones acuosas de sales alcaloídicas neutras, los alcaloides son puestos en libertad y disolviéndolos en vehículos apropiados, se tienen soluciones de las que con facilidad puede tenerse el alcaloide puro. (Fresenius).

III.

IDENTIFICACION.

ESTA segunda parte, tan difícil como la anterior, porque se carece de métodos generales seguros que indiquen, de una manera cierta é infalible el alcaloide que se tiene á la vista, ha sido aún poco estudiada, las dificultades con que á cada momento tropieza el médico-legista, son innumerables, pues careciendo, repito, de un método seguro, hay que limitarse las más veces á hacer obrar los pocos reactivos característicos, de que dispone la química, sobre la solucion alcaloidica que se tenga. Por otra parte, la difícil série de manipulaciones, que tienen que emprenderse, son un obstáculo más, que hay que vencer, obstáculo las más veces insuperable; por tanto, hay que conformarse con tener probabilidades más ó ménos aceptables, ideas más ó ménos claras.

***

Puede suceder que el alcaloide aislado, por cualquiera de los procedimiento descritos, sea volátil ó fijo. Puede tenerse en el primer caso nicotina, anilina ó conicina.

Se divide el licor en pequeñas porcíones que se colocan en vidrios de relox y se procede así:

Se pone una gota de ácido nítrico en uno de los vidrios: puede obtenerse una coloracion roja ó ninguna; si existe dicha coloracion, se hará obrar el ácido clorhídrico gaseoso y seco sobre otra porcion del licor alcaloídico y si se obtiene un tinte violáceo, se tendrá probablemente CONICINA $C^{16} H^{15} Az$ (Giseke) que se caracterizará tratando el licor por el iodo-mercuriato de potasio, que dará un precipitado blanco caseoso; por el ioduro de potasio iodurado que dará un precipitado idéntico aun en una solucion al $\frac{1}{8000}$ y por el fosfomolibdato de sosa, que dá un precipitado blanquecino que por adicion de amoniaco pasa al cabo de algun tiempo al azul claro.

Si el licor no enrojeció bajo la influencia del ácido nítrico, se agrega una gota de hipoclorito de cal; puede obtenerse entonces una coloracion violeta que nos indica que puede tenerse ANILINA (form?) Para caracterizarla, se trata el licor por el ácido arsénico que dará una coloracion roja; por el nitrato de mercurio que dará un tinte semejante. Por el ácido sulfúrico en frio que la disolverá y que bajo la influencia del ácido nítrico dará un tinte azul que pasa en seguida al violeta y por último al rojo; la solucion sulfúrica de anilina colocada en una lámina de platina y haciendo pasar una corriente eléctrica en el líquido dará sobre la lámina de platina un barniz azul bronceado aun con 0, 00003 de anilina; el ácido pícrico dará un precipitado amarillo, soluble en el alcohol hirviente.

Cuando ninguna de estas reacciones se produce, se trata por el ácido clorhídrico que si en frio nada produce, pero que caliente dé una coloracion violeta oscuro, y tratado por el cloro una coloracion rojo púrpura, se tendrá probablemente la NICOTINA $C^{30} H^{14} Az^2$ (Reimann y Posselt). Que se idencifica tratando por el bicloruro de mercurio que dará

un precipitado blanco; con el cloruro de cobalto que dará una coloracion verde azulada y por el cloruro de platina que dará un precipitado amarillo. Agregando tintura de iodo al licor y evaporando se depositarán cristales rojos de iodidrato de nicotina.

*
* *

Si el alcaloide es fijo se trata por una pequeña cantidad de ácido clorhídrico y se agrega un exceso de amoniaco. Puede haber un precipitado insoluble en un exceso de reactivo ó ya soluble pero que se deposita al cabo de algun tiempo, ó por el contrario ningun precipitado se forma ó si se forma se disuelve para no volver á precipitarse.

A.

Si el precipitado es insoluble en un exceso de reactivo se trata por el ácido carbónico en solucion acuosa y entonces puede disolverse ó no.

Si se disuelve, se trata el alcaloide por el éter que puede disolver el precipitado ó no.

Si el éter le disuelve se trata por el ácido nítrico, si dá una coloracion roja que pase al amarillo; el ácido clorhídrico una coloracion rojo-vinosa y el ácido sulfúrico una amarilla que pasa al rojo y al violeta púrpura se tendrá probablemente la VERATRINA, $C^{64} H^{52} Az^{2} O^{16}$ (Meisnner.)

Si no se producen estas coloraciones, se trata el alcaloide por el agua clorada y se agrega amoniaco, si se tiene una coloracion verde que bajo la influencia de nueva adicion de cloro pase al violeta y despues al rojo, se tendrá la QUININA $C^{40} H^{24} Az^{2} O^{4}$ (Pelletier y Caventou).

Si estos reactivos no dan coloracion alguna y tratado por

el ácido sulfúrico y el agua bromada, dá una coloracion violeta, se tendrá la DELFINA (form.?)

Si el éter no disuelve el precipitado, y éste puede ser sublimado, se tendrá la CINCONINA $C^{40}H^{21}Az^{2}O^{2}$ (Pelletier y Caventou).

El producto destilado será el ácido pirocincónico isómero del ácido opiánico $C^{10}H^{10}O^{5}$ (Wurtz).

Si el ácido carbónico no disuelve el alcaloide, se trata por el éter que le disuelve ó no.

Cuando el éter disuelve el alcaleide, se trata por el ácido nítrico que dará una coloracion ó no. En el primer caso si es verde intenso y tratada la solucion por el ácido oxálico y el éter, dá un pricipitado que el agua no disuelve con facilidad se tendrá probablemente la ARICINA. $C^{46}H^{26}Az^{2}O^{8}$ (Winckler).

En el caso de que el ácido nítrico no produzca coloracion, se agrega ácido sulfúrico y si dá un tinte rojo se tiene la NARCOTINA $C^{14}H^{23}AzO^{11}$ (Desrosne) $C^{22}H^{23}AzO^{7}$ (Wöhler) que se caracterizará, tratándola por el bicarbonato de potasa y el ácido sulfúrico que la descompone en COTARNINA y ácido opiánico.

$C^{22}H^{23}AzO^{7}+O=C^{10}H^{10}O^{5}+C^{12}H^{13}AzO^{3}$ (Wöhler) tratada por el ácido iodhídrico, dá al agregar alcohol un precipitado de iodhidrato de NORNARCOTINA ó narcotina normal y calentando se desprende el ioduro de metyla:

$C^{22}H^{23}AzO^{7}+3HI=C^{19}H^{17}AzO^{7}+3CH^{3}I$ (Matthiessen y Foster).

Si la mezcla de los ácidos sulfúrico y nítrico no dá coloracion y el precipitado que se formó en el caso de la aricina, se disuelve fácilmente en el agua, se tendrá probablemente la PAPAVERINA. $C^{40}H^{21}AzO^{8}$ [Merck]

Si el éter no disuelve el alcaloide y tratado por el sulfuro de amonio dá un precipitado rojo moreno es posible se tenga la BERBERINA. (form?)

B.

Si se produce con el amoniaco, un precipitado que se disuelve en un exceso de reactivo y que se deposite despues de una hora, se trata el alcaloide por el alcohol absoluto frio que le disuelve ó nó.

En el primer caso, si tratada por el ácido nítrico, dá un tinte rojo sangre, con el bromo un tinte violeta, con el cloro al cabo de algun tiempo una coloracion amarilla que pasa al rojo, y con el ácido sulfúrico un tinte rojo que pasa al amarillo y al verde, se tendrá la BRUCINA. C^{46} H^{26} Az^{2} O^{8} (Pelletier y Caventou).

La reaccion por el ácido nítrico es la más sensible: basta ta $\frac{1}{500000}$ de ácido nítrico para que pueda notarse el color rojo.

Cuando el precipitado es poco soluble en el alcohol, y tratado por el ácido sulfúrico y el bicromato de potasa ó cualquiera cuerpo oxidante dá una coloracion violeta que pasa al rojo y al amarillo (sensible con $\frac{1}{200000}$ de alcaloide,) y que el cloruro de platina precipita su solucion clorhídrica se tendrá la ESTRINICNA. C^{12} H^{22} Az^{2} O^{4}

Que puede caracterizarse tambien por el reactivo de Sonneschein ú ÓXIDO DE CERIO que dará en la solucion sulfúrica de estricnina la misma série de coloraciones que con el bicromato.

Si el alcohol disuelve dificilmente el precipitado y no presenta las reacciones anteriores, hay lugar á creer que existe la SOLANINA C^{86} H^{71} Az O^{32} (Desfossèz) que se caracteriza por el ácido sulfúrico, que dará una coloracion rosa que pasa al amarillo, y por último al moreno.

C.

En el caso de que el amoniaco en exceso no precipite ó disuelva el precipitado, de una manera permanente, se trata como precedentemente por el éter que disolverá ó no el alcaloide.

En el primer caso se trata la solucion por el ácido clorhídrico y en seguida por el bicloruro de platina; si no precipita y el ácido sulfúrico desarrolla una coloracion amarilla que pasa al violeta, se tendrá probablemente la ACONITINA. C^{60} H^{47} Az O^{10} (E. Hottot y Duquesnel).

Si el bicloruro de platina precipita y el ácido sulfúrico no dá coloracion ninguna, se trata por el ácido clórico puro y se evapora; si por la evaporacion se ebtiene un depósito, es posible sea la atropina C^{34} H^{23} Az O^{6} (Geiger y Hesse) que se caracteriza calcinando un poco del alcaloide que desprende un olor de ácido benzoico; cuando se trata por el bicromato de potasa y el ácido sulfúrico se forma ácido benzoico y se desprende aldehida benzoica (Pfeiffer); y tratado por el ácido sulfúrico puro y muy concentrado y calentada se carboniza dasarrollando el olor de la spírea ulmaria.

Si no se obtiene depósito, se tendrá tal vez la CODEINA, C^{36} H^{21} Az O^{6} (Robiquet,) que se carácteriza, tratándola por el agua bromada que dará un precipitado amarillo de bromhidrato de codeina tribromada (Wurtz;) y tratada por el ácido sulfomolíbdico, desarrolla una coloracion verde azulada.

Si el éter no disuelve el alcaloide, se trata por la acetona; si se disuelve es tal vez la EMETINA, C^{60} H^{44} Az^{2} O^{16} (Pelletier y Magendie).

Si la acetona no lo disuelve, será probablemente la MORFINA, $C^{34} H^{19} Az O^{6}$ (Sertürner), cuya presencia se demostrará tratando el licor por el ácido nítrico, que dará una coloracion rojo sangre, y tratando por el ácido iódico y agregando almidon, dá un tinte azul por reduccion del ácido; las sales defierro al máximun, dán una coloracion azul que dasaparece en poco tiempo; tratada por el cloruro de oro, dá igualmente una coloracion azul y por último, tratada por el permanganato de potasa, dá un tinte verde por reduccion del ácido permangánico; el ácido sulfomolíbdico, dá un tinte violeta (sensible al $\frac{1}{500,000}$).

D.

Por último, si despues de las reacciones indicadas no se llega á identificar ningun alcaloide, se sospechará la existencia de la FISOSTIGNINA, (form?) que se identificará por medio de la reaccion de M. A. Vée que consiste en tratar la solucion por la potasa que dá una coloracion roja intensa, aún con pequeñísimas cantidades de alcaloide, pues segun el autor ya citado, en un líquido incoloro se observa dicha coloracion aun con ménos de $\frac{1}{10,000}$ de eserina; la misma reaccion, aunque ménos sensible, se verificará en presencia de los carbonatos alcalinos y de la magnesia; el fosfomolibdato de amoniaco dá un precipitado aún con $\frac{1}{25,000}$ de eserina, el hipoclorito de sosa dá una coloracion roja y el ácido sulfúrico concentrado, adicionado de agua bromada, dá un tinte rojo moreno. Debe tenerse presente el conmemorativo, pues si el individuo intoxicado, presenta ó presentó una miosis notable, podrá desde luego sospecharse con razon la presencia de este alcaloide.

***

Al hablar del procedimiento de Stas, dijimos que las más veces, cuando existe picrotoxina, colchicina, dijitalina ó en algunos casos atropina, podia obtenerse el alcaloide ántes de tratar por el bicarbonato de sosa, siempre que se tenga la precaucion de agitar con éter, y que solo restaba purificar la sustancia por soluciones sucesivas como en todos los demas procedimientos.

En el caso en que llegue á obtenerse, será un dato precioso, pues sólo queda ya el hacer la distincion entre estos glucosides. Esta distincion, es siempre difícil, pues en realidad no existen reacciones que puedan llamarse características; sin embargo, las más veces la distincion puede hacerse, aunque siempre con probabilidad.

Cuando siguiendo el método de Stas, con las modificaciones de Otto, llegue á obtenerse el alcaloide en solucion etérea, ántes de neutralizar el líquido, será conveniente proceder como sigue:

Despues de haber evaporado la solucion etérea al baño de maría, se trata por el agua tibia, que separará las materias resinosas que son insolubles en este vehículo, en seguida se filtra y se agrega á la solucion acuosa bastante sosa y éter, se agita violentamente el licor, se evapora y si hay residuo se separa; esta última operacion, se repetirá hasta que el líquido no abandone residuo al evaporarse. Se agrega en seguida cloruro de calcio para separar el agua y se obtiene un residuo de COLCHICINA ó DIGITALINA.

Si no hay residuo, se acidula la solucion con ácido clorhídrico y se agita fuertemente con éter, se deshidrata como anteriormente y se evapora el licor que dejará depositar cristales sedosos de disposicion radiada en el caso de que exista la PICROTOXINA, (form?)

Estos cristales son facilmente reconocibles y si son muy pequeños ó la materia existe en muy pequeña cantidad, se identifican colocando una gota en el porta-objeto del microscopio. Para tener la certidumbre de que efeftivamente es picrotoxina, se procederá como sigue: se trata por una pequeña cantidad de licor de Fehling que dará, de la misma manera que la glucosa, un precipitado rojizo de oxídula de cobre; además colocando una gota de licor sobre la lengua se percibe el sabor amargo característico de este glucoside: tratado por el ácido sulfúrico concentrado dá en frio una coloracion amarillo naranjado que por adicion de bicromato de potasa pasa al verde oscuro y despues al verde amarillento claro; el ácido nítrico igualmente concentrado dá un precipitado rojizo, que por la potasa y el calor pasa al rojo púrpura.

Si no se obtiene reaccion alguna de las señaladas, se procederá á distinguir la DIGITALINA de la COLCHICINA: para conseguirlo se colocan en dos vidrios de reloj dos gotas de la solucion y se tratan, una por el cloruro de oro y la otra por el iodo, si se produce un precipitado se sospechará la existencia de la colchicina, pues la digitalina no precipita. se evapora una pequeña cantidad en dos porciones separadas y se trata una de ellas por el ácido nítrico concentrado: si se produce una coloracion violeta que pasa al amarillo claro por adicion de agua y al rojo naranjado cuando se agrega potasa cáustica, se tendrá la COLCHICINA C^{34} H^{19} Az O^{10} (Wurtz) C^{46} H^{31} Az O^{22} (Hesse y Oberlin), el ácido sulfúrico la colora en amarillo que pasa al verde y el ácido azoto-sulfúrico, dá una coloracion violeta que pasa al naranjado cuando se agrega amoniaco (Erdmann). La otra porcion se trata por el ácido sulfúrico y el agua bromada que dará una coloracion roja violada, cuando en el licor existe la digitalina (form?); si se agrega agua pasa al verde.

Para caracterizar esta última, se trata por el ácido clor-

hídrico que dará una coloracion amarilla que pasa inmediatamente al verde esmeralda. El agua régia dará la misma coloracion, aunque con más lentitud y pasando al verde oscuro. El ácido azoto-sulfúrico desarrolla un tinte rosa que pasa al violeta oscuro; el ácido fosfórico dá una coloracion amarillenta que pasa al rojo grosella y por último, se recurrirá á la prueba fisiológica: colocada una pequeña porcion en el corazon de una rana ó inyectada en el torrente circulatorio, se notará que los movimientos cardiacos se retardan ó que aun suelen suspenderse.

***

Este es el procedimiento de identificacion y estos los métodos de aislamiento que creo sean más aplicables á las investigaciones médico-legales: Siguiéndoles he logrado, aunque con dificultad, aislar é identificar la morfina, la estricnina, la veratrina y la brucina. Creo tambien que el estudio de los acaloides requiere aún mucho estudio, conocimientos muy extensos en las ciencias químicas y una sagacidad científica que no poseo. Ojalá y el jurado sea benévolo é indulgente al juzgar este pequeño trabajo, que solamente por exijirlo el reglamento de nuestra Escuela, me he atrevido á emprender.